

Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No. 54-74102

Laid-Open Date: June 14, 1979

Application No. 52-141203

Application Date: November 25, 1977

Applicant: Kansai Paint Co., Ltd.

1. TITLE OF THE INVENTION

METHOD OF MANUFACTURING PLATE MATERIAL FOR ELECTRONIC IMAGING REPRODUCTION

2. WHAT IS CLAIMED IS:

A method of manufacturing a plate material for electronic imaging reproduction, said method comprising:

applying a high molecular base material onto a support, the high molecular base material including at least one polymer selected from (I) a polymer containing in the molecule at least 0.05 mol/kg of a nitrogen atom bonded with a hydrogen atom, (II) a polymer containing in the molecule at least 0.05 mol/kg of $-C=C-$, and (III) a polymer containing a chemical group represented by $\left(O - \overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{Si}} \right)_n$ (wherein R represents an alkyl group (one of C_1 to C_5), an aryl group, or a phenyl group, and n represents an integer of 2 or more), and optionally a photoconductive material and a photosensitizer;

applying a photopolymerizable composition, which includes a hydrophilic radical polymerizable compound, onto the high molecular base material; and

irradiating the photopolymerizable composition with active light such that the hydrophilic radical polymerizable compound included in the photopolymerizable composition on the high molecular base material undergoes graft polymerization to form a hydrophilic layer on the high molecular base material.

3. DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

(Translation from line 11 of lower left column on page 16 to line 2 of upper left column on page 17)

Examples of the polymer (I) used in the present invention include polystyrene, polypropylene, polyvinyl chloride, polyvinyl carbazole, polyacrylonitrile, polyacrylic esters, polyvinyl acetate, branched polyethylene, polyamide, polycarbonate, polyester, epoxy resin, polyurethane, phenol resin, alkyd resin, chlorinated rubber, cellulose and cellulose derivatives, and copolymers containing two or more of monomers forming the polymer (I).

Examples of the polymer (II) include diene-based homopolymers such as polybutadiene, polyisoprene and polypentadiene; polymers formed by copolymerizing two or more of monomers forming the polymer (II), styrene, (meta)acrylic esters, vinyl esters and (meta)acrylonitriles; unsaturated polyester; unsaturated polyepoxide; unsaturated polyamide; and unsaturated polyacrylic.

An example of the polymer (III) is a polymer containing 50% or more of a group represented by $\left(\text{O} - \underset{\text{R}}{\overset{\text{R}}{\text{Si}}} \right)_n$, wherein R is a methyl group, an ethyl group, a butyl group, or a phenyl group, or a combination of

two or more of these groups. This polymer can include less than 50% of a chemical group or a compound other than the chemical group represented by $\left(\text{O} - \underset{\text{R}}{\overset{\text{R}}{\text{Si}}} \right)_n$. Examples thereof include 1) chemical groups such as a dioxyphenylene group, a bisphenol A group, a polystyrene group, and a polycarbonate group; 2) polystyrene, polycarbonate, and acrylic resin; and 3) fillers such as silica and mica.

⑨日本国特許庁(JP)
⑩公開特許公報 (A)

⑪特許出願公開
昭54—74102

⑫Int. Cl.² 識別記号 ⑬日本分類 ⑭庁内整理番号 ⑮公開・昭和54年(1979)6月14日
G 03 G 13/26 116 A 424 7381—2H
B 41 N 1/14 116 A 411 7267—2H 発明の数 1
G 03 F 7/02 103 K 1 7267—2H 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯電子印写製版用版材の製造法

⑰特 願 昭52—141203
⑱出 願 昭52(1977)11月25日
⑲発 明 者 加藤晃
平塚市東八幡4丁目17番1号
関西ペイント株式会社技術本部
内

⑳発 明 者 土屋益男
平塚市東八幡4丁目17番1号
関西ペイント株式会社技術本部
内
㉑出 願 人 関西ペイント株式会社
尼崎市神崎365番地
㉒代 理 人 弁理士 秋元輝雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

電子印写製版用版材の製造法

2. 特許請求の範囲

分子中に (I) 1 個の水素原子と結合した炭素原子を 0.05 mol/Kg 以上含むポリマー (II)
—C=C— を 0.05 mol/Kg 以上含むポリマーおよ

び (III) $\left(\text{O}-\underset{\text{R}}{\overset{\text{R}}{\text{Si}}} \right)_n$ の化学基を含むポリマー

(R はアルキル基 (C₁~₆)、アリール基、およびフェニル基、n は 2 以上の整数) のうちの 1 種類または 2 種類以上を含有するポリマーを用いて形成される、あるいは必要ならば更にそのポリマーに光導電物質、光増感剤等を加えたもので形成される高分子基材の表面に接触させた光重合性組成物中の親水性ラジカル重合性化合物を活性光線の照射によりグラフトさせて、該表面に親水性層を形成させることを特徴とした電子印写製版用版材の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子印写製版用版材の製造法に関する。

本発明でいう電子印写とは「中間像または最終像の形成過程において、その前の像が電子あるいは電気的エネルギーで形成されている像形成法」をさす。(「印写工学」N P.255 共立出版株式会社発行、参照)

従来の電子印写製版用版材、例えばもつともよく使用されている電子マスター版版材は、通常、紙を支持体としてこれに画像形成に必要な成分を含んだ塗料を含浸あるいは塗布して構成されている。電子印写プロセスで画像形成したものは、そのまゝでは非画像部分の親水性が不じゅう分で印刷版として使えないので、例えばフェロシアン塩またはフェリシアン塩を主成分として、さらに無機酸、リン酸塩、脂肪族多塩基酸またはその塩、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムのようなキレート試薬、さらにアラビアゴム、CMC (カルボキシメチルセルロース) などの水溶性高分子物

等を含んだ酸性水溶液を不感脂化処理液として版面にじゅう分塗布して非画像部に親水性を付与せしめることでようやくオフセット印刷用版として使えるようになる。しかしながらもともとあまり丈夫な親水性層ではないため、非画像部分において版取扱時に消去不可能な指紋汚れがつきやすく、またインキでいつたん汚れると消去できない。また印刷中における湿し水の調節が微妙でインキと水の供給量の変動許容巾が余り広くなく、印刷の際には或程度以上の熟練度を必要とする。耐刷性も500~3000部どまりが普通である。

本発明者等は、上記の欠点を解消した電子印写製版用版材の製造法について鋭意研究を重ねた結果、本発明の完成に至つた。すなわち、本発明は

分子中に(Ⅰ)1個の水素原子と結合した炭素原子を0.05 mol/kg以上含むポリマー (Ⅱ)
 —C=C— を0.05 mol/kg以上含むポリマーおよび(Ⅲ) $\left(\text{O—}\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{Si}}}\right)_n$ の化学基を含むポリマー

これにともない時間損失、紙損失などを大巾に減少せしめ、生産性、経済性の面からきわめて有用であるといえる。湿し水が少なくてすむためにインキの乳化が少くなり印刷物画像の鮮明さ・インキの色の澄明さ・光沢などの向上が認められ、印刷品質が顕著に向上する。更にこの親水性層は活性光線によつて基材表面にきわめて強固に結合、形成されたものであり、従来の電子マスター版にくらべて耐刷性1万枚以上という顕著にすぐれた性能をもっている。

本発明で使用する(Ⅰ)のポリマーとはたとえばポリスチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸エステル類、ポリ酢酸ビニル、分枝したポリエチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリウレタン、フェノール樹脂、アルキド樹脂、塩化ゴム、繊維素および繊維素誘導体などおよび該ポリマーを形成する単量体の2種または3種以上を含む共重合体などがあげられる。

特開昭54-74102(2)
 (Rはアルキル基($\text{C}_1\sim\text{C}_5$)、アリル基およびフェニル基、nは2以上の整数)のうちの1種類または2種類以上を含有するポリマーを用いて形成される、あるいは必要ならば更にそのポリマーに光導電物質、光増感剤等を加えたもので形成される高分子基材の表面に接触させた光重合性組成物中の親水性ラジカル重合性化合物を活性光線の照射によりグラフトさせて、版表面に親水性層を形成させることを特徴とした電子印写製版用版材の製造法である。

本発明にかかる電子印写製版用版材においては、この表面の親水性層の性質がきわめてすぐれており、保水能力がよいため、画像形成後、前記の従来版材に見られるような不感脂化液を版面に塗布して親水性を付与する工程は不要である。また取扱時の指紋汚れもつかず、インキで一時的に汚れた箇所をふきとつて除去・清浄化できる。また非画像部の保水能力がよいので湿し水を控え目にしよく、比較的インキと水の供給量の変動許容巾が広くなり、印刷作業をより容易なものにする。

また(Ⅱ)のポリマーとはたとえばポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリペンタジエンなどのジエン系単独重合体および該ポリマーを形成する単量体を含みスチレン、(メタ)アクリル酸エステル類、ビニルエステル類あるいは(メタ)アクリロニトリル類などと二元もしくは多元共重合せしめたポリマー、不飽和ポリエステル、不飽和ポリエポキシド、不飽和ポリアミド、不飽和ポリアクリルなどがあげられる。

また(Ⅲ)のポリマーとは、たとえば $\left(\text{O—}\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{Si}}}\right)_n$ 基のRがメチル基、エチル基、ブチル基、フェニル基等の1種あるいは2種以上の組み合わせになつていようなもので、このものを50%以上含有するものである。また、このポリマーは

$\left(\text{O—}\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{Si}}}\right)_n$ 基以外の化学基あるいは化合物を50%未満含有することができる。例えば①ジオキシフェニレン基、ビスフェノールA基、ポリスチレン基、ポリカーボネート基などの化学基、②ポリ

スチレン、ポリカーボネート、アクリル樹脂など
③シリカ、マイカなどの充填剤である。

光増感物質としては例えばCd, Hg, Sb, Bi, Te, Mo, Al, Pb, Zn 等の酸化物、硫化物、セレン化物、テルル化物、炭化物中の光導電性のもの、 As_2S_3 , CdAs, $PbCrO_4$, Se, S, アンスラセン、カーボン黒、CuO, $CuCl$ 等があげられる。

光増感剤としては例えばアクリジンオレンジ、フルオレシン、エオシンY、ローズベンガル、メチレンブルー等があげられる。

親水化層形成のために用いられる光重合性組成物は活性光線の照射によりラジカル重合が可能であり、具体的には親水性ラジカル重合性化合物および必要ならば増感剤、溶媒、増粘剤、界面活性剤などからなるものである。親水性ラジカル重合性化合物としては例えば(メタ)アクリル酸類、(メタ)アクリル酸エステル類、ビニル化合物類、スチレンスルホン酸類、マレイン酸類、マレイミド類および(メタ)アクリルアミド類であり、具体的に示すと例えば、(メタ)アクリル酸類；2

-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(ポリエチレングリコールの分子量は170以上)、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、3-スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-リン酸エチレン(メタ)アクリレート、2-リン酸-1-クロロメチルエチレン(メタ)アクリレート、などの(メタ)アクリル酸エステル類；N-ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、N-ビニルピペリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドンなどのビニル化合物類；スチレンスルホン酸類；(無水)マレイン酸、メチル(無水)

マレイン酸、フェニル(無水)マレイン酸などのマレイン酸類；マレイミド、メチルマレイミド、フェニルマレイミドなどのマレイミド類；(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルモルホリン、N-プロピルオキシ(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド類があげられる。これらのうちの1種または2種以上を併用して用いられる。

光重合性組成物は親水性ラジカル重合性化合物の他に必要に応じて次のものが併用される。例えば、活性光線による付加を促進するための10重量%以下の光増感剤、親水性および共重合性を調節す

るための50重量%以下のスチレン、ビニルトルエン、(メタ)アクリル酸エステルなどの一般のラジカル重合性化合物、基材との均一な接触を向上させるための90重量%以下のアルコール系、エステル系、ケトン系、エーテル系、芳香族系などの溶剤、増粘剤としての20重量%以下のセルロース誘導体などの水溶性高分子などがあげられる。親水性ラジカル重合性化合物と上記物質との併用において、親水性ラジカル重合性化合物は全体の4重量%以上含有することが必要であり、4重量%未満であると基材の表面に十分な親水性層を付与できなくなる。

本発明における光重合性組成物に用いられる光増感剤は、三重項エネルギーが50 Kcal/mol以上の三重項増感剤または活性光線によつて遊離ラジカルを生成するものであり、公知のものが用いられる。例えば、ベンゾインエーテル類、アゾビスイソプロピロニトリル、チウラム化合物などの如く単独で光により遊離ラジカルを発生するもの、ベンゾフェノン、アセトフェノンなどの如く他分子

の活性水系を引き抜くことにより遊離ラジカルを発生しむるもの、又は塩化第二鉄などの光酸化一遊元系、ミヒラークトンなどがあげられる。

支持体としては、たとえば紙、プラスチック、金属などの単独あるいは2種以上複合したシートあるいはフィルム状のものがあげられる。

ここで、光重合性組成物は処理すべき基材を溶解しないものを用いる。すなわち、本発明は固相である基材が、気相、液相あるいは固相である光重合性組成物中の親水性ラジカル重合性化合物と非混合的に接触した面において、活性光線に起因するエネルギー移動および（または）活性種の物質移動が生じて、基材の表面が親水化するとともに大きな特徴がある。

この活性光線は250 nm～700 nmの範囲の波長が望ましい。その光源としては例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、けい光ランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、タンダステン白熱灯、メタルハライドランプ、太陽などがあげられる。光の照射は通常0.1秒～24時間である。

特開 昭54-74102(4)

表面親水化処理された親油性基材は基材をそこなわない水、アルコール系、クトン系、エステル系などの溶剤で洗浄することにより未反応物、基材と結合していない重合体などを除去して、強固に基材と結合した親水性層を表面に所有する電子印写製版用版材をうる。

本発明によつて得た電子印写製版用版材を用いてオフセット印刷用刷版の製版を行う方法は、通常の電子写真法、静電記録法、マグネットグラフィック法、インキジェット記録法等の電子写真プロセスで表面に親油性インキで画像形成することで行なわれる。このほかに手書きやタイプライター打ち込みなどの方法で親油性画像を形成したり、また何らかの方法で版表面の親水性層を破壊して画像部分に基材の親油性層が露出するようにしても同様にオフセット印刷用印刷版の用に供しうることはいうまでもない。

以下、実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

厚さ100ミクロンのポリエステルシートに表1に記載する塗料を30ミクロンの厚さに塗布し、140℃で20分間キュアさせた。その表面に表2に記載の親水化処理液を20ミクロンの厚さに塗布し、3 KW高圧水銀灯を30 cmの距離から30秒間照射し、その後水洗乾燥して電子印写製版用版材をつくつた。これをU-Bi×600 W（小西六写真工業株式会社製品、商品名）で電子印写製版し、ついでオフセット印刷機にかけて水道水を湿し水に用いて1万枚印刷し、鮮明な印刷物を得たが、印刷版はまだ使用可能であつた。

表 1

1,4 - ポリアタジエン（日本ゼオン（株）製、 "LCB-150"）	100 g
ナフテン酸コバルト（金属コバルトとして）	0.1 g
ミネラルスピリット	適量

表 2

アクリロイルモルホリン	30 g
ポリエチレングリコール（分子量=2000）	20 g
アセトフェノン	1 g

ベンゾインエチルエーテル	1 g
メタノール	10 g
イソプロピルアルコール	20 g

実施例 2

厚さ100ミクロンの耐水上質紙に表3に記載する塗料を50 g/m²の割合で塗布し、140℃で10分間キュアさせた。その表面に表4に記載の親水化処理液を40 g/m²の割合で塗布し、20 Wの低圧水銀灯（10本並列）で5 cmの距離で10分間照射し、その後水洗乾燥して電子印写製版用版材をつくつた。これをフジゼロックス3103（富士ゼロックス株式会社製品、商品名）で電子印写製版し、以下実施例1と同様にして両面の鮮明な印刷物を得た。なおこの際意図的に版面非画像を素手で持ち指紋汚れを調べたが全く指紋汚れは出なかつた。

表 3

アクリダイック A 801 ^{注1)}	100 g
デスモデュール L-75 ^{注2)}	20 g
酢酸ブチル	適量

注1) 日本ライヒホール株式会社製品、ウレ

タン用アクリルポリオール、50%トルエン
酢酸ブチル溶液

面活性剤

特開 昭54-74102(5)

注2) バイエル社製品、イソシアネート、75%
酢酸エチル溶液

表 4

NKエステル M-23 G ^{注3)}	10 g
アクリルアミド	20 g
グリセリン	25 g
チローゼ H 10000 ^{注4)}	0.3 g
ベンゾフェノン	1 g
エマルゲン 911 ^{注5)}	2 g
メタノール	10 g
トリエタノールアミン	5 g
水	27 g

特許出願人 関西ペイント株式会社

代理人 秋 元 輝 
同 秋 元 不二 

注3) 新中村化学株式会社製品、モノメトキシ
ポリエチレングリコールモノメタクリレ
ート

注4) ヘキスト染料会社製品、ヒドロキシエチ
ルセルローズ

注5) 花王アトラス株式会社製品、ノニオン界